

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **57-023675**

(43)Date of publication of application : **06.02.1982**

(51)Int.CI.

C09K 11/477

// **G03C 1/92**

(21)Application number : **55-097249**

(71)Applicant : **KASEI OPTONIX CO LTD**

(22)Date of filing : **16.07.1980**

(72)Inventor : **NISHIMURA**

YOSHITSUGU

KODERA NOBORU

(54) FLUORESCENT SUBSTANCE AND RADIATION IMAGE CONVERSION PANEL USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: A fluorescent substance that comprises a specifically composed divalent metal fluorohalide fluorescent substance containing arsenic and silicon as coactivator of europium, thus showing accelerated phosphorescent emission with high brightness and giving high-sensitive radiation image conversion panels.

CONSTITUTION: Arsenic and silicon are included as coactivators of europium to give a divalent metal fluorohalide fluorescent substance of the formula [M^{II} is beryllium, magnesium, calcium; X is chlorine, bromine, iodine; A is arsenic, silicon; a, x, y, z are in the range of $0.5 \leq a \leq 1.25$, $0 \leq x \leq 1$, $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$, (preferably $10^{-5} \leq y \leq 10^{-2}$), $0 < z \leq 5 \times 10^{-3}$, (preferably $10^{-7} \leq z \leq 2 \times 10^{-3}$)] and the resultant fluorescent substance is used to give a radiation image conversion panel.

EFFECT: The product shows high-brightness

instant emission and thermal light emission.

USE: Sensitized paper and CRT utilizing the instant emission and thermal fluorescence dosimeter utilizing the thermal light emission.

(Ba_{1-x}M^{II}_x)F_z·aBaX_z·yEu_yA_z

① 日本国特許庁 (JP)
 ② 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開
 昭57-23675

6Int. Cl.
 C 09 K 11/477
 /G 03 C 1/92

識別記号

府内整理番号
 6785-4H
 6791-2H

登録公開 昭和57年(1982)2月6日
 発明の数 2
 検査請求 未請求

(全10頁)

③ 蛍光体および該蛍光体を用いた放射線像変換
パネル

特 願 昭55-97249
 出 願 昭55(1980)7月16日
 発明者 西村芳賀
 小田原市鴨宮785-1

発明者 小寺昇
 小田原市中町1-1-1-905
 出願人 化成オプトニクス株式会社
 東京都港区浜松町2丁目7番18
号
 代理入 弁理士 柳田征史 外1名

明細書

1.発明の名称

蛍光体および改質光体を用いた放射線像変換パネル

2.特許請求の範囲

(1)組成式:

$(Ba_{1-x}M^B_x)F_2-a\beta eX_2:yEu_zA$
 (但し M^B はベリリウム、マグネシウム、
 カルシウム、ストロンチウム、亜鉛
 およびカドミウムのうちの少なくと
 も1種、Xは塩素、臭素およびフッ素
 のうちの少なくとも1種、Aは硫酸
 および硫酸のうちの少なくとも1種
 であり、x、yおよびzはそれぞ
 れ $0.5 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、
 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ および $0 \leq z \leq$
 5×10^{-3} なる条件を満たす値であ
 る)

で表わされる2種金属フロロハロゲン化物
蛍光体。

(2) 上記(1)が 10^{-3} 以上 10^{-2} なる条件を
 満たす値であることを特徴とする特許請求
 の範囲第1項記載の2種金属フロロハロゲ
ン化物蛍光体。

(3) 上記(2)が 10^{-2} 以上 2×10^{-1} なる条件
 を満たす値であることを特徴とする特許
 請求の範囲第1項または第2項記載の2種
 金属フロロハロゲン化物蛍光体。

(4) 線屈性蛍光体からなる蛍光体層を有する
 放射線像変換パネルにおいて、上記(2)の
 蛍光体が組成式

$(Ba_{1-x}M^B_x)F_2-a\beta eX_2:yEu_zA$

(但し M^B はベリリウム、マグネシウム、
 カルシウム、ストロンチウム、亜鉛
 およびカドミウムのうちの少なくと
 も1種、Xは塩素、臭素およびフッ素
 のうちの少なくとも1種、Aは硫酸
 および硫酸のうちの少なくとも1種
 であり、x、yおよびzはそれ
 ぞれ $0.5 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、
 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ および $0 \leq z \leq$
 5×10^{-3} なる条件を満たす値であ
 る)

3.発明の詳細な説明

本発明は2価金属クロロハロゲン化物誘光体および酸化光体からなる蛍光体層を有する放射線像変換パネルに関するもの。

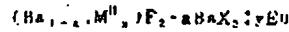
従来、放射線像が画版として得るのには、銀塗膜材料からなる乳剝離を有する写真フィルムを使用する、いわゆる写真法が利用されているが、近來既存の技術者の問題から銀塗りを使用しないで放射線像を画版化する方法が望まれるようになつた。

ところで、かる世の蛍光体はその蛍光体に電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を吸収せしめた後可視光線あるいは赤外線である電磁波で励起すると発光を示す。この現象は「顕影」と呼ばれ、型だを示す蛍光体は「顕影性蛍光体」と呼ばれるが、銀塗りを使用しない放射線像変換方法の一つとして、この種は性蛍光体を使用する放射線像変換方法が知られている（米国特許第3,859,527号）。この方法は顕影性蛍光体からなる蛍光体層を

- 3 -

有する放射線像変換パネル（いわゆる着色型放射線像変換パネル）を利用するもので、該パネルの蛍光体層は被写体を通過した放射線を吸收せしめ、しかる後蛍光体層を可視光線あるいは赤外線で励起して遠近純音光体を蓄積した放射線エネルギーを發光として放出させ、これを検出することによつて被写体の放射線像を得るものである。この放射線像変換方法を実用するにあつては、放射線がX線等の電離放射線であり被写体が入である場合が多く、従つて被写体の放射線を吸収できるだけ軽減させることが必要とされる。このような点から放射線像変換パネルに用いられる顕影性蛍光体としては顕影の発光強度がより弱いものが使用される。

構成式が

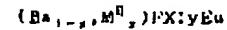


(但しM^{II}はバナジウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、X

- 4 -

は陽子、陰子および炭素のうちの少なくとも1種であり、x、yおよびzはそれそれぞれ0.5乃至1.25、0.5乃至1およそ1.0⁻²乃至2×10⁻²なる条件を満たす値である)

で取扱われるユーロビウム付属2価金属クロロハロゲン化物誘光体は実用的な顕影性蛍光体であり、放射線を照射し吸収せしめた後450乃至800nmの光で励起すると高輝度の純度発光を示す。このユーロビウム付属2価金属クロロハロゲン化物誘光体は一部公知である。例えば特開昭55-12143号および特開昭55-12145号は、その組成式が



(但しM^{II}はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、Xは陰子、炭素、および炭素のうちの少なくとも1種であり、xおよびzはそれぞれ0.5乃至0.6および0.5乃至2×10⁻²なる条件を満

たす段である)

で表わされる 2 個金属性フロロハロゲン化物極性蛍光体が形成されている。上記のように、極性蛍光体を放射線検査機器パネルに使用するに際してはより高輝度の輝屈発光を示す極性蛍光体が望まれるとこから、上記ユーロビウム付添 2 個金属性フロロハロゲン化物蛍光体よりもより高輝度の輝屈発光を示す極性蛍光体が追求されている。

従つて、本発明は上記従来のユーロビウム付添 2 個金属性フロロハロゲン化物蛍光体よりもより高輝度の輝屈発光を示す蛍光体を提供することを目的とするものである。

また、本発明は上記従来のユーロビウム付添 2 個金属性フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線検査機器パネルよりも高輝度な放射線検査機器パネルを提供することを目的とするものである。

本発明者等は上記目的を達成するために上記蛍光体の付活剤であるユーロビウムの共付

- 7 -

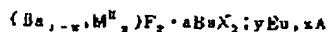
また、本発明の放射線検査機器パネルは輝屈性蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線検査機器パネルにおいて、上記輝屈性蛍光体が上記本発明の 2 個金属性フロロハロゲン化物蛍光体からなることを特徴とする。

本発明の蛍光体は X 線、 γ 線等の電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を照射し吸収をした後、450~800 nm の波長の光で発起すると、従来のユーロビウム付添 2 個金属性フロロハロゲン化物蛍光体よりも著しく高輝度の輝屈発光を示す。従つて、本発明の蛍光体からなる蛍光体層を有する本発明の放射線検査機器パネルは従来のユーロビウム付添 2 個金属性フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線検査機器パネルよりも著しく高輝度である。輝屈輝度の点から上記本発明の蛍光体の相殺式のより好ましいとおぼしき従来はそれそれ 10^{-4} 乃至 10^{-3} および 10^{-2} 乃至 2×10^{-2} である。また本発明の蛍光体は電離放射線、

特開昭57-23675(3)

筋割について個々の実験を行なつて見た。その結果、ユーロビウムの共付活剤として硫酸鈣および硫酸のうちの少なくとも 1 様を過量且つ蛍光体中に含有せしめれば上記蛍光体の輝屈による発光輝度を著しく向上させることができることを見出し本発明を完成するに至つた。

本発明の 2 個金属性フロロハロゲン化物蛍光体は固形式が



(但し M^{II} はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも 1 様、X は硫酸、堿基および炭酸のうちの少なくとも 1 様、A は硫酸ガリウムおよび硫酸のうちの少なくとも 1 様であり、a、x、y および z はそれぞれ 0.5 以上 1.25、0 以上 2.5、1.0 以上 2.5 乃至 2×10^{-1} および 0.05 以上 5 × 10⁻² なる條件を満たす値である)

で表わされるものである。

- 8 -

電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線の励起によつても近紫外乃至青色発光(輝屈発光)を示す。さらに本発明の蛍光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を照射し吸収せしめた後加熱すると熱發光を示す。

本発明の蛍光体は以下に述べる製造方法によつて製造される。

先ず蛍光体原料としては

- 1) 邪化バリリウム (BaF_2)
- 2) 邪化ベリリウム (BaB_2)、邪化マグネシウム (MgF_2)、邪化カルシウム (CaF_2)、邪化ストロンチウム (SrF_2)、邪化亜鉛 (ZnF_2) および邪化カドミウム (CdF_2) からなる 2 個金属性化物の 1 様もしくは 2 様以上、
- 3) 邪化バリタニウム ($BaCe_2$)、臭化バリリウム ($BaBr_2$)、溴化バリリウム (BaI_2)、塩化アンモニウム (NH_4Cl)、臭化アンモニウム (NH_4Br) および溴化アンモニウム (NH_4I) からなるハロゲン化物の 1 様もしくは 2 様以上、

- 9 -

-541-

- 10 -

特開昭57-23675(4)

びとけそれぞれ $0.5 \leq z \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ および $0 \leq z \leq 5 \times 10^{-3}$ なる条件を満たす故である。

なる組合組成式となるように算出し、ホールミル、ミキサー、ミル等を用いて充分に混合する。なお上記組合組成式の x 値が 0 である場合は上記螢光体原料 (i) は不要であり、 x 値が 1 である場合は上記螢光体原料 (i) は不要であり上記螢光体原料 (ii) として少なくともハロゲン化バリウムを用いることを必須とする。また螢光体原料の 1 つとしてハロゲン化アンモニウム (NH_4X) を用いる場合は上記化学量論量以上の過剰のハロゲン (X) が原料配合物中に存在する場合もあるが、これら過剰のハロゲン (X) は以下に述べる焼成の過程で NH_4X として反応系外へ散逸する。

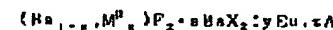
次に上記原料配合物をアルミナルクガ、石英ルミボ等の耐熱性容器に充填して電気炉内で焼成を行なう。焼成温度は 500 乃至 1000

- 12 -

輝度の瞬時発光および熱発光を示す。

第 1 図は本発明の蛍光体で 80 KVp の X 線を照射した後 630 nm の光で励起した場合の輝度の発光スペクトルを例示するものであり、曲線 (i) および (ii) はそれぞれ $BaF_2 \cdot BaBr_2 \pm 0.0002Eu, 0.00002As$ 発光体および $(Ba_{0.9}Mg_{0.05})F_2 \cdot BaBr_2 \pm 0.0002Eu, 0.00002Si$ 蛍光体の発光スペクトルである。第 1 図から明らかのように本発明の 2 様蛍光体はハロゲン化物蛍光体はユーロピウムのみを付着部とする従来の 2 様金属フッ化物ハロゲン化物蛍光体と同様におよそ 390 nm に発光スペクトルのビーカーを有する近紫外乃至青色の輝度発光を示す。なお、本発明の蛍光体を X 線、電子線、紫外線等の放射線で励起した場合の瞬時発光の発光スペクトルも第 1 図に例示される輝度の発光スペクトルとはほぼ同様であつた。本発明の蛍光体はその組成が上記組成式の範囲内で変化しても発光スペクトルはほとんど変化せず、いずれの蛍光体もおよそ 390 nm に発光ス

- *) 塩化ユーロピウム ($EuCl_3$)、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3)、堿化ユーロピウム (EuI_3)、硫酸ユーロピウム [$Eu_2(SO_4)_3$] 等のユーロピウム化合物の 1 様もしくは 2 様以上、および
- **) 三碘化二鉄素 (Fe_2O_3)、五碘化二鉄素 (Fe_2O_5)、三氯化鉄素 ($FeCl_3$)、五氯化鉄素 ($FeCl_5$) 等の鉄素化合物および二硫化硅素 (SiO_2)、オクチド硅素 (H_8SiO_4) 等の硅素化合物からなる化合物群よりあげられる化合物の 1 様もしくは 2 様以上が用いられる。上記各蛍光体原料を化学量論的れ



(但し M^{2+} はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも 1 様、X は塩素、臭素および溴素のうちの少なくとも 1 様、A は硫酸根および桂酸のうちの少なくとも 1 様であり、x、y、z およ

- 11 -

りが適当であり、略しましくは 700 乃至 950 °C である。焼成時間は原料配合物の充填量、採用する焼成装置等によつて異なるが一般には 1 乃至 6 時間が適当である。焼成は空気中で行なつてもよいが、アルゴンガス等換気、窒素ガス等用気素の中性雰囲気あるいは炭素雰囲気、少量の水蒸ガスを含む留蒸ガス等の雰囲気等の弱還元性雰囲気中で焼成するのが好ましい。なお、上記焼成条件で一度焼成した焼成物を電気炉外に取り出し、粉砕した後同一条件で再焼成を行なえば得られる蛍光体の発光輝度をさらに高めることができる。焼成後得られる焼成物を粉砕し、その後洗浄、乾燥、研磨等の蛍光体製造において一般に採用されている各工程作を行なつて本発明の蛍光体を得る。

上述のようにして製造される本発明の 2 様金属フッ化物ハロゲン化物蛍光体は従来のユーロピウム付添 2 様金属フッ化物ハロゲン化物蛍光体よりも高輝度の輝度発光を示し、また高

- 13 -

-542-

- 14 -

ペクトルのピークを有する近紫外乃至青色の輝光放光および瞬時発光を示す。

第2回は本発明の蛍光体の1つであるBaF₂・BaBr₂ : 0.0002Eu, 2As 融合体についての融蒸量(×値)と、この蛍光体に8.0 kVpのX線を照射した後630 nmの光で励起して輝光を起こさせた時の輝光輝度との関係を示すグラフである。第2回において輝度の発光輝度を示す横軸は既述が共付属されていない従来の BaF₂・BaBr₂ : 0.0002As 融合体の輝度の発光輝度を1.00とする相対値で示されている。图2回から明らかなようにユーロビック付属量(×値)が一定である場合、×値がりべ $\leq 5 \times 10^{-3}$ の範囲にある場合に BaF₂・BaBr₂ : 0.0002Eu, 2As 融合体は従来の BaF₂・BaBr₂ : 0.0002Eu 融合体よりも輝度の輝光放光を示し、この範囲内でも特に $10^{-3} \leq \chi \leq 2 \times 10^{-5}$ である場合にはより一層高輝度の輝度発光を示す。なお、第2回は BaF₂・BaBr₂ : 0.0002Eu, 2As 融合体についての×値と輝度発光輝

- 15 -

定される。

本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体の輝度の励起スペクトルもユーロビックのみを付属剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体のそれとほぼ同じであり、本発明の蛍光体は450乃至800 nmの波長の光で励起される場合辉度発光を示し、この波長範囲内でも特に450乃至700 nmの波長の光で励起される場合に高輝度の輝度発光を示す。

次に本発明の放射線像变换パネルについて説明する。

本発明の放射線像变换パネルは上記本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光体層を有する。一般に蛍光体層は蛍光体を適当な結合剤中に分散することによって形成される。蛍光体層が自己支持性のものである場合は蛍光体層自身が放射線像变换パネルとなり得るが、一般にはシート状の支持体の片面あるいは両面上に蛍光体層が形成さ

れたとの関係を示すグラフであるが、×値が変化した場合、および共付属剤(As)が塗膜である場合あるいは粉末と塗膜の両方からなる場合もまた始終の輝光輝度との関係は第2回とほぼ同様の傾向にあることが確認された。また既存技術が上記既成式の範囲内で変化しても×値と輝度の発光輝度との関係は第2回とほぼ同様の傾向にあることが確認された。

本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体におけるユーロビック付属量(×値)範囲は、ユーロビックのみを付属剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体の場合と同じく $10^{-5} \leq \chi \leq 2 \times 10^{-3}$ である。輝度の発光輝度の点からより好ましい×値範囲は $10^{-5} \leq \chi \leq 10^{-2}$ である。また本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体におけるM²⁺量(×値)範囲およびBaX₂量(α値)範囲は、輝度の発光輝度の点から、従来の2価金属を除くフロロハロゲン化物蛍光体の場合と同じくそれなりに×値1および0.5より多く2.5の限

- 16 -

れ放射線像変換パネルとされる。さらには通常は蛍光体層の表面(蛍光体層の支持体とは反対側の面)に蛍光体層を物理的にあるいは化学的に保護するための保護膜が設けられる。また蛍光体層と支持体との密着度を高める目的で蛍光体層と支持体との間に下記の層が設けられてもよい。

本発明の放射線像変換パネルは一般に以下のようにして製造される。まず本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体1重層部に対して0.1乃至1重層部の結合剤を混合して蛍光体塗布液を調製し、これを適当な塗布方法によつて水平に撒かれた支持体上に塗布し、乾燥することによつて蛍光体層を形成し、放射線像変換パネルとする。この基台結合剤としては硝化錫、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリクロレタン等の通常塗膜成形用いられる結合剤が使用される。支持体としてはプラスチックシート、ガラス板、紙、金属板等種

- 17 -

-543-

- 18 -

成された発光体層を支持体上に接着してもよい。

以上説明したように、本発明の発光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を照射し吸収せしめた後、 5.0 nm ～ 8.0 nm の光で発光するとエーピックムのみを付活剤とする従来の2種金属クロロヘン化物発光体よりも高強度の輝度発光を示す。従つて、本発明の發光体からなる發光板を有する本発明の放射線像变换パネルはユーロピックムのみを付活剤とする従来の2種金属クロロヘン化物発光体からなる發光板を有する放射線像变换パネルよりも高強度である。このように本発明の發光体は放射線像变换パネル用發光体として特に有用なものであるが、本発明の發光体の用途はこれに限られるものではない。すなわち、本発明の發光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等で励起すると近紫外乃至青色の輝度発光を示すので、増感紙、階調観察、螢光ランプ等

そのシート状材料が用いられるが、密度高い、可塑性を有し加工性がよいものが好ましく、従つてポリエチルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、セルロースアセテートフィルム等のプラスチックシートや紙を用いるのが特に好ましい。発光体層の層厚は 1.0 nm ～ 10.0 nm の範囲で適宜選定される。さらに、放射線像变换パネルの發光体層に保護膜を設ける場合には、上述のようにして得られた發光体層の上に、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリレート、酢酸セルロース等の樹脂を適当な削削に磨かした遮蔽板を直接接着し、乾燥させるか、あるいは干じめ別途に形成されたこれらの樹脂がかかる透明薄膜又は漆膜用接着剤を接着して保護膜を形成する。なお支持体上に發光体層を設けるに際しては、上述のごとく結合相中に導電性發光体を分散してなるصب漿を支持体上に直接塗布して發光体層を形成してよいし、あるいは干じめ別途形

- 19 -

にも利用することができる。また本発明の發光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等を照射し吸収せしめた後加熱すると熱蛍光を示すので、熱蛍光測定計等にも利用することができる。このよう式本発明の工業的利用価値は非常に大きい。

次に実施例によつて本発明を説明する。
実施例

下記(1)～(6)に示されるように各發光体原料を秤取し、ボールミルを用いて充分に混合して11種類の發光体原料混合物を調製した。

- (1) BaF_2 175.3g (1モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 333.2g (1モル)、 EuCl_3 0.052g (0.0002モル) および As_2O_3 0.002g (0.00001モル)
- (2) BaF_2 166.5g (0.95モル)、 CeF_3 1.4g (0.05モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 333.2g (1モル)、 EuCl_3 0.052g (0.0002モル) および As_2O_3 0.002g (0.00001モル)
- (3) BaF_2 166.5g (0.95モル)、 MgF_2 3.1g

g (0.05モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 333.2g (1モル)、 EuCl_3 0.052g (0.0002モル) および As_2O_3 0.002g (0.00001モル)

(4) BaF_2 166.5g (0.95モル)、 CaF_2 3.9g (0.05モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 336.4g (1.0モル)、 EuCl_3 0.052g (0.0002モル) および As_2O_3 0.002g (0.00001モル)

(5) BaF_2 166.5g (0.95モル)、 SrF_2 6.3g (0.05モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 336.4g (1.0モル)、 EuCl_3 0.077g (0.0003モル) および H_4SiO_4 0.002g (0.00002モル)

(6) BaF_2 166.5g (0.95モル)、 ZnF_2 5.2g (0.05モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 333.2g (1モル)、 EuCl_3 0.052g (0.0002モル) および H_4SiO_4 0.002g (0.00002モル)

(7) BaF_2 166.5g (0.95モル)、 CdF_2 7.5g (0.05モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 335.1g (1モル)、 EuCl_3 0.052g (0.0002モル)

- 21 -

-544-

- 22 -

01 BaF₂ 175.3g (1 モル) , BaCe₂·2H₂O
 244.2g (1 モル) , EuF₃ 0.042g (0.0002
 モル) および AsCe₂ 0.004g (0.00002
 モル)

02 BaF₂ 168.3g (0.96 モル) , BeF₃ 1.12
 g (0.04 モル) , BaCe₂·2H₂O 244.2g (1
 モル) , EuF₃ 0.042g (0.0002 モル) お
 よび SiO₂ 0.002g (0.00003 モル)

03 BaF₂ 164.8g (0.94 モル) , MgF₂ 3.7
 g (0.06 モル) , BaCe₂·2H₂O 251.6 g
 (1.03 モル) , EuF₃ 0.042g (0.0002
 モル) および H₂SiO₄ 0.001g (0.00001
 モル)

04 BaF₂ 166.5g (0.95 モル) , SrF₂ 6.3
 g (0.05 モル) , BaCe₂·2H₂O 249.1 g
 (1.02 モル) , EuCe₂ 0.077g (0.0003
 モル) および AsCe₂ 0.002g (0.00001
 モル)

05 BaF₂ 175.3g (1 モル) , BaBr₂·2H₂O

149857-23675(7)

319.6g (0.96 モル) , BaI₂·2H₂O 21.6
 g (0.05 モル) , EuCe₂ 0.129g (0.0005
 モル) および AsCe₂ 0.004g (0.00002
 モル)

06 BaF₂ 168.3g (0.96 モル) , BeF₃ 1.12
 g (0.04 モル) , BaBr₂·2H₂O 303.1 g
 (0.91 モル) , BaCe₂·2H₂O 24.4g (0.1
 モル) , EuF₃ 0.104g (0.0005 モル) お
 よび H₂SiO₄ 0.002g (0.00002 モル)

07 BaF₂ 164.8g (0.94 モル) , MgF₂ 3.7
 g (0.06 モル) , BaBr₂·2H₂O 322.8 g
 (0.969 モル) , BaI₂·2H₂O 21.8g (0.051
 モル) , EuF₃ 0.104g (0.0005 モル) お
 よび As₂O₃ 0.002g (0.00001 モル)

次に上記 1~4 構成の螢光体原料混合物をそ
 れぞれアルミナルミネルミン封入して電気炉に入れ、
 螢光体原料混合物の封入 U(14) については
 2% の水素ガスを含む電石ガス界隈気中で
 800℃ の温度で、またそれ以外の螢光体原
 料混合物については炭素雰囲気中で 850℃

- 23 -

の温度でそれぞれ 3 時間焼成した。焼成後ル
 ブルを電気炉から取り出しして空気中で急冷し
 た。得られた焼成物を粉碎した後、適にかけて
 粒子度をそろえ、螢光体を得た。このよう
 にして製造した 18 横色の螢光体それぞれに
 8.0 KVp の X 線を照射した後、分光器 (日立
 分光光度計 MOP-12A 型) にセットされたキ
 リングランプから発する光を分光して得た
 630 nm の光でこれらの螢光体を励起して
 鮎尾発光強度を測定した。その結果、これら
 の公光体の鮎尾発光強度は、下表に示される
 通り其付属剤を用いないこと以外は同一の方
 法で製造した従来のユーロビーム付属と銅
 屬フロロハロゲン化合物螢光体の同一条件で
 制定した鮎尾発光強度よりも著しく高かつた。

- 24 -

蛍光体名	蛍光体の組成式	輝度余裕度 ^西
従来の蛍光体 ①	BaPz·BaBrz:0,0002Ba	100
	BaPz·BaBrz:0,0002Ba,0,00002As	182
従来の蛍光体 ②	(Ba _{0.8} ,Be _{0.2})Pz·BaBrz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Be _{0.2})Pz·BaBrz:0,0002Ba,0,00002As	115
従来の蛍光体 ③	(Ba _{0.8} ,Mg _{0.2})Pz·BaBrz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Mg _{0.2})Pz·BaBrz:0,0002Ba,0,00002As	110
従来の蛍光体 ④	(Ba _{0.8} ,Ca _{0.2})Pz·BaBrz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Ca _{0.2})Pz·BaBrz:0,0002Ba,0,00002As	140
従来の蛍光体 ⑤	(Ba _{0.8} ,Sr _{0.2})Pz·1,01BaBrz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Sr _{0.2})Pz·1,01BaBrz:0,0002Ba,0,00002Si	150
従来の蛍光体 ⑥	(Ba _{0.8} ,Zn _{0.2})Pz·BaBrz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Zn _{0.2})Pz·BaBrz:0,0002Ba,0,00002Si	170
従来の蛍光体 ⑦	(Ba _{0.8} ,Cd _{0.2})Pz·BaBrz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Cd _{0.2})Pz·BaBrz:0,0002Ba,0,00002Si	120

- 26 -

従来の蛍光体 ⑧	BaPz·BaCgz:0,0002Ba BaPz·BaCgz:0,0002Ba,0,00002As	100 150
従来の蛍光体 ⑨	(Ba _{0.8} ,Be _{0.2})Pz·BaCgz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Be _{0.2})Pz·BaCgz:0,0002Ba,0,00002Si	110
従来の蛍光体 ⑩	(Ba _{0.8} ,Mg _{0.2})Pz·1,03BaCgz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Mg _{0.2})Pz·1,03BaCgz:0,0002Ba,0,00002Si	120
従来の蛍光体 ⑪	(Ba _{0.8} ,Sr _{0.2})Pz·1,02BaCgz:0,0002Ba (Ba _{0.8} ,Sr _{0.2})Pz·1,02BaCgz:0,0002Ba,0,00002As	100 120
従来の蛍光体 ⑫	BaPz·1,01Ba(Po _{0.8} ,I _{0.2}):0,0005Ba BaPz·1,01Ba(Po _{0.8} ,I _{0.2}):0,0005Ba,0,00002As	100 180
従来の蛍光体 ⑬	(Ba _{0.8} ,Be _{0.2})Pz·1,01Ba(Br _{0.8} ,C _{0.2}):0,0005Ba (Ba _{0.8} ,Be _{0.2})Pz·1,01Ba(Br _{0.8} ,C _{0.2}):0,0005Ba,0,00002Si	100 120
従来の蛍光体 ⑭	(Ba _{0.8} ,Mg _{0.2})Pz·1,02Ba(Br _{0.8} ,I _{0.2}):0,0005Ba (Ba _{0.8} ,Mg _{0.2})Pz·1,02Ba(Br _{0.8} ,I _{0.2}):0,0005Ba,0,00002As	100 115

※ 輝度余裕度は従来の蛍光体を100とする相対値で表わしたものである。

- 27 -

在し、上記 14 種類の半透明の螢光体それについて、螢光体 B 亜最高および硝化鉄・真鍮部を溶剤（アセトン、酢酸エチルおよび酢酸メチルの混成）を用いて混合し、粘度がおよそ 50 センチストークスの螢光体液を調製した。次にこの液を水平に広げたガリエチレンテレファレートフィルム（支持体）上にナイフコーターを用いて均一に塗布し、50 °C で乾燥して幅厚がおよそ 300 μ の螢光体層を形成し、次にこの螢光体層上に酢酸セトロースのアセトン溶液を均一に塗布し、乾燥して幅厚がおよそ 8 μ の透明保護膜を形成して、14 種類の放射線検査用バオルを作製した。これとは別に比較のために上記結果のユーロピウム付添 2 個金鉱フロロハロゲン化物螢光体を用い、上記と同様にして放射線検査用バオルを作製した。

このようにして得られた本発明の放射線検査用バオルの感度（それぞれの放射線検査用バオルに管電圧 80 KVp の X 線を照射した後、

- 28 -

特開昭57-23675(2)
Re-Na レーザ光 (633 nm) で励起した時の輝度による輝光輝度）は、上表の螢光体の輝光輝度の比較の場合と同様に、いずれも比較のために作製した既往のユーロピウム付添 2 個金鉱フロロハロゲン化物螢光体からなる螢光体層を有する放射線検査用バオルよりも高かつた。

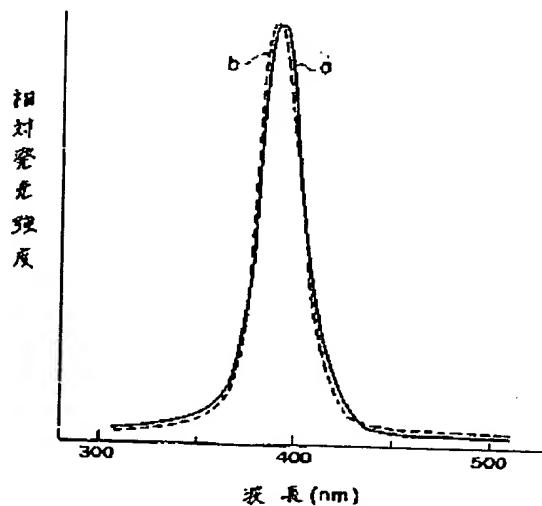
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の螢光体の輝光輝度スペクトルを例示するグラフである。

第 2 図は本発明の螢光体における共付添割合（2 倍）と輝光輝度との関係を例示するグラフである。

- 29 -

第 1 図



第2圖

